

30.07.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICEREC'D 16 SEP 2004
WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 8月 1日出願番号
Application Number: 特願 2003-285474

[ST. 10/C]: [JP 2003-285474]

出願人
Applicant(s): 旭電化工業株式会社PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 9月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

八月

洋

【書類名】 特許願
【整理番号】 035005
【提出日】 平成15年 8月 1日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08L 23/00
C07C 39/16
C07C 53/126

【発明者】
【住所又は居所】 埼玉県さいたま市南区白幡5丁目2番13号 旭電化工業株式会社内
【氏名】 飛田 悅男

【発明者】
【住所又は居所】 埼玉県さいたま市南区白幡5丁目2番13号 旭電化工業株式会社内
【氏名】 野村 和清

【発明者】
【住所又は居所】 埼玉県さいたま市南区白幡5丁目2番13号 旭電化工業株式会社内
【氏名】 川本 尚史

【特許出願人】
【識別番号】 000000387
【氏名又は名称】 旭電化工業株式会社

【代理人】
【識別番号】 100090491
【弁理士】
【氏名又は名称】 三浦 良和

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 026033
【納付金額】 21,000円

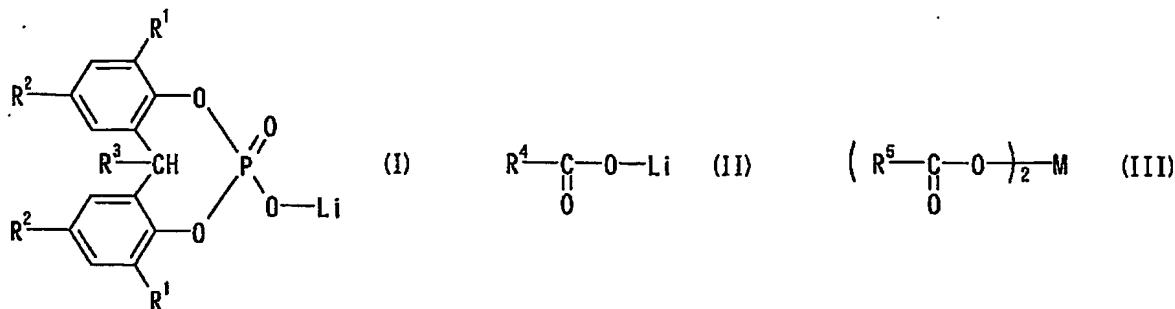
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9200692

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

下記一般式 (I) で表される結晶核剤化合物 100 質量部、下記一般式 (II) で表される脂肪族有機酸リチウム 5～50 質量部及び下記一般式 (III) で表される脂肪族有機酸金属塩 5～50 質量部からなる結晶核剤組成物。

【化 1】



(式中、R¹及びR²は、炭素数1～4のアルキル基を表し、R³は、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表し、R⁴、R⁵は、炭素数10～30の脂肪族有機酸から導入される基を表し、Mは、二価の金属原子を表す。)

【請求項2】

上記一般式 (III) において、Mで表される金属原子がアルカリ土類金属或いは亜鉛である請求項1に記載の結晶核剤組成物。

【請求項3】

結晶核剤化合物、脂肪族有機酸リチウム及び脂肪族有機酸金属塩の配合混合物に、剪断力を付与した粉碎処理を施して製造された請求項1又は2に記載の結晶核剤組成物。

【請求項4】

結晶性高分子に請求項1～3のいずれかに記載の結晶核剤組成物を含有させてなる結晶性高分子組成物。

【請求項5】

結晶性高分子がポリオレフィン系高分子である請求項4に記載の結晶性高分子組成物。

【書類名】明細書

【発明の名称】結晶核剤組成物及びこれを含有してなる結晶性高分子組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、結晶性高分子化合物に添加使用される結晶核剤組成物及び該結晶核剤組成物を含有してなる結晶性高分子組成物に関し、詳しくは、特定の組成からなる結晶核剤組成物及び該結晶核剤組成物を含有してなる結晶性高分子組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリプロピレン-1等のポリオレフィン系高分子、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル系高分子、ポリアミド系高分子等の結晶性高分子は、加熱成形後の結晶化速度が遅いため、加工時の成形サイクルが長い等の問題があり、その上、成形後にも進行する結晶化によって、成形物が変形してしまうことがあった。又これらの結晶性高分子化合物材料は、大きな球晶が生成するために、機械的強度、透明性が劣る欠点があった。

【0003】

これらの欠点は、結晶性高分子化合物の結晶性に由来するものであり、微細な結晶を急速に生成させることによって解消できることが知られている。現在、微細な結晶を急速に生成させるために、結晶化温度を上げるほか、結晶核剤、結晶化促進剤等を添加するなどの方法が用いられている。

【0004】

上記の結晶核剤或いは結晶化促進剤として、2, 2' -メチレンビス(4, 6-ジ第三プチルフェニル)ホスフェートに代表される環状リン酸エステルの金属塩が使用されている。特許文献1及び2には、これらの環状リン酸エステルの金属塩と脂肪族有機酸金属塩と併用することにより、良好な使用効果が得られることが報告されている。

【0005】

しかしながら、従来の結晶核剤組成物は、結晶性高分子との相溶性及び/又は分散性が充分ではないので、透明性付与について充分な使用効果を示さないという問題点がある。

【0006】

【特許文献1】日本公開特許平成5-43746号公報

【特許文献2】日本公開特許2002-338820号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

従って、本発明の目的は、充分な透明性付与効果を奏する結晶核剤組成物及び該結晶核剤組成物を含有してなる結晶性高分子組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

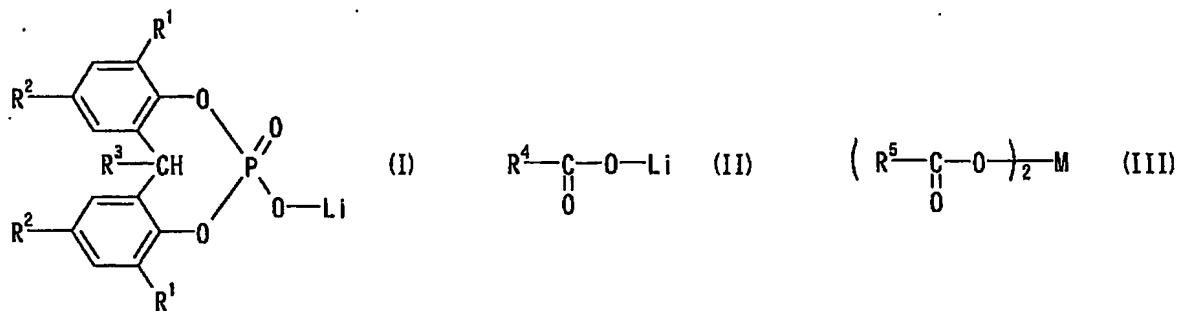
【0008】

本発明者等は、検討を重ねた結果、環状リン酸エステルのリチウム塩、脂肪族有機酸リチウム塩及び脂肪族有機酸の二価金属塩から構成される特定の組成物が上記問題を解決し得ることを知見し、本発明に到達した。

【0009】

本発明の第1は、下記一般式(I)で表される結晶核剤化合物100質量部、下記一般式(II)で表される脂肪族有機酸リチウム5~50質量部及び下記一般式(III)で表される脂肪族有機酸金属塩5~50質量部からなる結晶核剤組成物を提供するものである。

〔化1〕



(式中、R¹及びR²は、炭素数1～4のアルキル基を表し、R³は、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表し、R⁴、R⁵は、炭素数10～30の脂肪族有機酸から導入される基を表し、Mは、二価の金属原子を表す。)

本発明の第2は、上記一般式(III)において、Mで表される金属原子がアルカリ土類金属或いは亜鉛である本発明の第1の結晶核剤組成物を提供するものである。

本発明の第3は、結晶核剤化合物、脂肪族有機酸リチウム及び脂肪族有機酸金属塩の配合混合物に、剪断力を付与した粉碎処理を施して製造された本発明の第1又は2の結晶核剤組成物を提供するものである。

本発明の第4は、結晶性高分子に本発明の第1～3のいずれかの結晶核剤組成物を含有させてなる結晶性高分子組成物を提供するものである。

本発明の第5は、結晶性高分子がポリオレフィン系高分子である本発明の第4の結晶性高分子組成物を提供するものである。

【発明の効果】

[0 0 1 0]

本発明は、透明性について充分な添加効果を奏する結晶核剤組成物及び該結晶核組成物を含有してなる結晶性高分子組成物を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

[0 0 1 1]

以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

本発明の結晶核剤組成物は、上記一般式(I)で表される結晶核剤化合物、上記一般式(II)で表される脂肪族有機酸リチウム及び上記一般式(III)で表される脂肪族有機酸金属塩からなる組成物であり、組成物成分の配合割合は、一般式(I)で表される結晶核剤化合物100質量部に対して、脂肪族有機酸リチウムが5～50質量部、好ましくは10～30質量部であり、脂肪族有機酸金属塩が5～50質量部、好ましくは10～30質量部である。

[0012]

本発明に係る上記一般式 (I)において、 R^1 、 R^2 で表される炭素数1～4のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、第二ブチル、第三ブチルが挙げられ、 R^3 で表される炭素数1～4で表されるアルキル基としては、 R^2 として例示した基が挙げられ、特にメチル基が好ましい。なお R^3 としては、水素原子であることが最も好ましい。

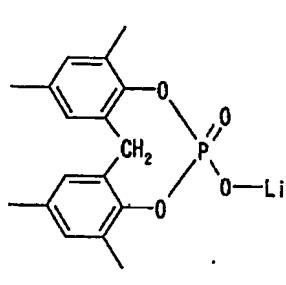
[0 0 1 3]

上記一般式 (I) で表される結晶核剤化合物の具体例としては、下記の化合物 No. 1 ~ No. 6 が挙げられる。

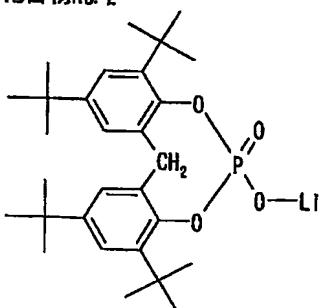
[0 0 1 4]

【化2】

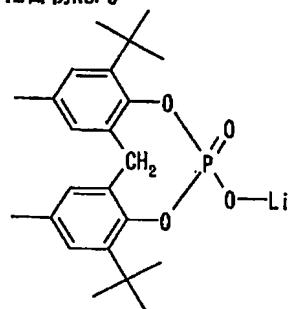
化合物No. 1



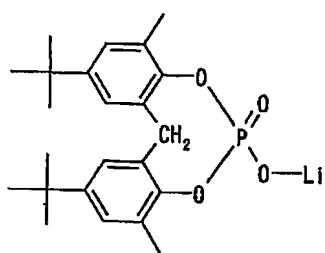
化合物No. 2



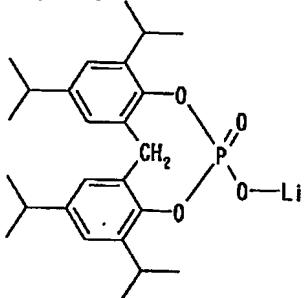
化合物No. 3



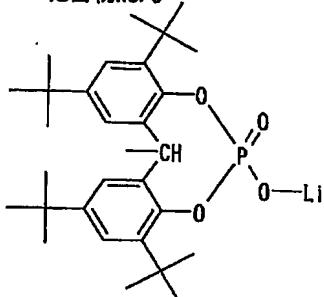
化合物No. 4



化合物No. 5



化合物No. 6



【0015】

上記の結晶核剤化合物の中では、化合物No. 2が、結晶性高分子組成物に対して最も良好な透明性を付与できるので好適である。

【0016】

本発明に係る上記一般式(II)で表される脂肪族有機酸リチウムにおいて、R⁴基は、炭素数10～30の脂肪族有機酸由来の基であり、該有機酸としてはヒドロキシル基を有するものでもよく、カプリン酸、ネオデカン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、ペントデカン酸、パルミチン酸、マルガリン酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキジン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、モンタン酸、メリシン酸、トウハク酸、リンデル酸、ツズ酸、パルミトレイン酸、ペトロセリン酸、オレイン酸、エライジン酸、バクセン酸、リノール酸、リノエライジン酸、γ-リノレン酸、リノレン酸、リシノール酸、12-ヒドロキシステアリン酸、ナフテン酸、アビエチン酸等が挙げられる。中でも、ステアリン酸、12-ヒドロキシステアリン酸が低成本で使用効果が顕著であるので好ましい。

【0017】

また、本発明に係る上記一般式(III)で表される脂肪族有機酸金属塩において、R⁵基は炭素数10～30の脂肪族有機酸由来の基であり、R⁴を誘導する脂肪族有機酸として例示したものが挙げられ、Mで表される二価の金属原子としては、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、鉄、ニッケル、コバルト、鉛、亜鉛等が挙げられる。中でも、アルカリ土類金属と亜鉛が、低成本であるので好ましく、マグネシウム、カルシウム、亜鉛がより好ましい。

【0018】

本発明の結晶核剤組成物は、上記の各成分を単純に混合する方法で得てもよく、トポケミカル的作用やメカノケミカル的作用によって結晶核剤化合物の粒子表面に脂肪族有機酸リチウム及び/又は脂肪族有機酸金属塩を付着させるために、上記の各成分の配合混合物を乳鉢、ボールミル、振動ボールミル、ローラーミル、ロッドミル、チューブミル、コニカルミル、ハイスイングボールミル、ピン型ミル、ハンマーミル、ナイフハンマーミル、アトリションミル、ジェットミル、カウンタージェットミル、スパイラルジェットミル、ジェットマイザー、マイクロマイザー、ナノマイザー、マジックミル、マイクロアトマ

イザー、ミクロンミル、ロータリーカッター、衝撃粉碎型ミル、圧縮剪断型ミル等の剪断力を付与した粉碎処理を施してもよい。また、脂肪族有機酸リチウム及び／又は脂肪族有機酸金属塩を熱により融解させるか、晶析法、含浸法、スプレーコート法、ミキサー、コロイドミル、プレミアコロイドミル、シャロッテコロイドミル等を用いて、水または有機溶剤中に溶解及び／又は分散させた液体を結晶核剤化合物の粒子表面に付着させる方法や、脂肪族有機酸リチウム及び／又は脂肪族有機酸金属塩を気化させ、結晶核剤化合物表面に付着又は堆積させる蒸着法を用いてもよい。

【0019】

上記の製造方法は、単独又は2種類以上組み合わせて行われてもよい。また、剪断力を付与した粉碎処理は、本発明の結晶核剤組成物の添加効果である透明性付与効果を低コストに増強するので好ましく用いられる。

【0020】

上記の剪断力を付与した粉碎処理をするための粉碎装置としては、具体的には、三井鉱山社製の「アトライタ」、「ファインミル」、セイシン企業社製の「遊星ボールミル」、「コジェットシステムα-mk III」、ホソカワミクロン社製の「スーパーミクロンミル」、「イノマイザ」、「カウンタージェットミル」、「メカノフュージョン」、槙野産業社製の「コロプレックス」、「イクシードミル」、HEIKO SEISAKUSHO社製の「TI-500ET；HEIKO SAMPLE MILL」等が挙げられる。

【0021】

本発明の結晶核剤組成物は、粒子径や粒度分布等の粒子状態によって特に制限されるものではなく、上記の製造方法により得られる粒子状態で使用すればよい。結晶核剤成分は、粒子が微細であれば結晶性高分子への分散性が良化することが知られており、平均粒子径で5μm以下が好ましく、1μm以下がより好ましい。上記の本発明の好ましい形態である剪断力を付与した粉碎処理を施した場合には、充分に微細化された粒子を得ることができる。

【0022】

本発明の結晶性高分子組成物は、結晶性高分子に上記の結晶核剤組成物を含有させてなる透明性及び／又は強度等が改善されたものであり、該結晶性高分子組成物には、必要に応じて他の添加剤成分を含有してもよい。

【0023】

上記の結晶性高分子としては、例えば、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、アイソタクチックポリプロピレン、シンジオタクチックポリプロピレン、ヘミアイソタクチックポリプロピレン、ポリブテン-1、ポリ3-メチル-1-ブテン、ポリ3-メチル-1-ペンテン、ポリ4-メチル-1-ペンテン等のα-オレフィン重合体、エチレン／プロピレンプロック又はランダム共重合体等のα-オレフィン共重合体などのポリオレフィン系高分子；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート等の熱可塑性直鎖ポリエステル系高分子；ポリフェニレンスルフィド等のポリスルフィド系高分子；ポリカプロラクトン等のポリ乳酸系高分子；ポリヘキサメチレンアジパミド等の直鎖ポリアミド系高分子；シンジオタクチックポリスチレン等の結晶性のポリスチレン系高分子が挙げられる。

【0024】

上記の結晶性高分子の中では、本発明の結晶核剤組成物の使用効果が顕著であるポリオレフィン系高分子が好適であり、ポリプロピレン、エチレン／プロピレンプロック又はランダム共重合体、エチレン以外のα-オレフィン／プロピレンプロック又はランダム共重合体及びこれらのプロピレン系重合体と他のα-オレフィン重合体との混合物等のポリプロピレン系樹脂が特に好適である。

【0025】

本発明の結晶性高分子組成物において、結晶核剤組成物の含有量は特に限定されるものではない。該使用量は、脂肪族有機酸金属塩を除いた質量において、結晶性高分子100質量部に対して0.005質量部より少ないと充分な添加効果を発揮しない場合があり、

10質量部を超えると添加効果の向上が得られずにコストが高くなるばかりではなく、得られる高分子製品の物性に影響を及ぼす場合があるので0.005~10質量部が好ましく、0.01~2.5質量部がより好ましい。

【0026】

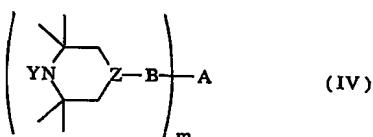
また、上記の必要に応じて用いられる他の添加剤成分としては、ヒンダードアミン系光安定剤(HALS)、紫外線吸収剤、フェノール系、硫黄系、リン系の抗酸化剤、有機酸のアルカリ金属塩等の周知一般に用いられている添加剤を使用することができる。

【0027】

上記のHALSとしては、以下の一般式(IV)で表される化合物、塩化シアヌル縮合型、高分子量型等が挙げられる。

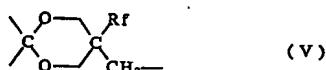
【0028】

【化3】



(式中、mは、1~6の整数を表し、Aは、水素原子、炭素数1~18のm価の炭化水素基、m価のアシル基またはm価のカルバモイル基を表し、Bは、酸素原子、-NH-又は炭素数1~8のアルキル基R_eを有する-NR_e-を表し、Yは、水素原子、オキシラジカル(·O)、炭素数1~18のアルコキシ基、炭素数1~8のアルキル基、ヒドロキシル基を表し、Zは、メチン、又は炭素数1~8のアルキル基R_fを有する以下の基(V)を表す。)

【化4】



【0029】

上記一般式(IV)において、Aで表されるm価の炭素数1~18の炭化水素基としては、メタン、エタン、プロパン、ブタン、第二ブタン、第三ブタン、イソブタン、ペンタン、イソペンタン、第三ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、イソヘプタン、第三ヘプタン、n-オクタン、イソオクタン、第三オクタン、2-エチルヘキサン、ノナン、イソノナン、デカン、ドデカン、トリデカン、テトラデカン、ペントデカン、ヘキサデカン、ヘptaデカン、オクタデカンから誘導される基(アルキル基、アルカンジイルないしヘキサイル基)が挙げられる。

【0030】

上記Aにおけるm価のアシル基とは、カルボン酸、m価カルボン酸及びカルボキシル基がm個残存しているn価カルボン酸の(n-m)アルキルエステル(これらをアシル誘導体化合物といふ)から誘導される基のことである。

該アシル誘導体化合物としては、酢酸、安息香酸、4-トリフルオロメチル安息香酸、サリチル酸、アクリル酸、メタクリル酸、シユウ酸、マロン酸、スクシン酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリソ酸、スペリソ酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、2-メチルコハク酸、2-メチルアジピン酸、3-メチルアジピン酸、3-メチルペニン二酸、2-メチルオクタン二酸、3,8-ジメチルデカン二酸、3,7-ジメチルデカン二酸、水添ダイマー酸、ダイマー酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、トリメリト酸、トリメシン酸、プロパン-1,2,3-トリカルボン酸、プロパン-1,2,3-トリカルボン酸モノ又はジアルキルエステル、ペンタン-1,3,5-トリカルボン酸、ペンタン-1,3,5-トリカルボン酸モノ又はジアルキルエステル、ブタン-1,2,3,4-テトラカルボン酸、ブ

タン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸モノないしトリアルキルエステル、ペンタン-1, 2, 3, 4, 5-ペントカルボン酸、ペンタン-1, 2, 3, 4, 5-ペントカルボン酸モノないしテトラアルキルエステル、ヘキサン-1, 2, 3, 4, 5, 6-ヘキサカルボン酸、ヘキサン-1, 2, 3, 4, 5, 6-ヘキサカルボン酸モノないしペンタアルキルエステル等が挙げられる。

【0031】

上記Aにおけるm価のカルバモイル基は、イソシアネート化合物から誘導されるモノアルキルカルバモイル基またはジアルキルカルバモイル基のことである。

モノアルキルカルバモイル基を誘導するイソシアネート化合物としては、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、3, 3'-ジメチルジフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、ジアニシンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、トランス-1, 4-シクロヘキシルジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4 (2, 4, 4) -トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リシンジイソシアネート、トリフェニルメタントライソシアネート、1-メチルベンゾール-2, 4, 6-トリイソシアネート、ジメチルトリフェニルメタンテライソシアネート等が挙げられる。ジアルキルカルバモイル基としては、ジエチルカルバモイル基、ジブチルカルバモイル基、ジヘキシルカルバモイル基、ジオクチルカルバモイル基等が挙げられる。

【0032】

これらのAで表される基はハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基等で置換されていてもよい。

【0033】

式(IV)のB中のNに置換するR_eで表される炭素数1～8のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチル、イソブチル、アミル、イソアミル、第三アミル、ヘキシル、シクロヘキシル、ヘプチル、イソヘプチル、第三ヘプチル、1-エチルベンチル、ヌーオクチル、イソオクチル、第三オクチル、2-エチルヘキシルが挙げられる。

【0034】

式(IV)のYは、水素原子、オキシラジカル (·O)、炭素数1～18のアルコキシ基、炭素数1～8のアルキル基又はヒドロキシル基を表す。

上記炭素数1～18のアルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、第二ブチルオキシ、第三ブチルオキシ、イソブチルオキシ、アミルオキシ、イソアミルオキシ、ヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、2-エチルヘキシルオキシ、ノニルオキシ、イソノニルオキシ、デシルオキシ、ドデシルオキシ、トリデシルオキシ、テトラデシルオキシ、ペントデシルオキシ、ヘキサデシルオキシ、ヘptaデシルオキシ、オクタデシルオキシが挙げられ、炭素数1～8のアルキル基としては、R_eと同様の基が挙げられ、式(VI)のZ中のR_fで表される炭素数1～8のアルキル基としては、R_eと同様の基が挙げられる。

【0035】

上記の一般式(IV)で表されるHALSの更なる具体例としては、例え、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルステアレート、1, 2, 2, 6, 6-ペントメチル-4-ピペリジルステアレート、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルベンゾエート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペントメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1-オクトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、1, 2, 2, 6, 6-ペントメチル-4-ピペリジルメタクリレート、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルメタクリレート、テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、テトラキス(1, 2, 2, 6, 6-ペ

ンタメチル-4-ピペリジル) -1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)・ビス(トリデシル) -1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)・ビス(トリデシル) -1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) -2-ブチル-2-(3, 5-ジ第三-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)マロネート、3, 9-ビス(1, 1-ジメチル-2-(トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルオキシカルボニルオキシ)ブチルカルボニルオキシ)エチル) -2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカン、3, 9-ビス(1, 1-ジメチル-2-(トリス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルオキシカルボニルオキシ)ブチルカルボニルオキシ)エチル) -2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカン等が挙げられる。

【0036】

塩化シアヌル縮合型HALSとしては、1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルアミノ)ヘキサン/2, 4-ジクロロ-6-モルホリノ-s-トリアジン重縮合物、1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルアミノ)ヘキサン/2, 4-ジクロロ-6-第三オクチルアミノ-s-トリアジン重縮合物、1, 5, 8, 12-テトラキス[2, 4-ビス(N-ブチル-N-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)アミノ)-s-トリアジン-6-イル]-1, 5, 8, 12-テトラアザドデカン、1, 5, 8, 12-テトラキス[2, 4-ビス(N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ)-s-トリアジン-6-イル]-1, 5, 8, 12-テトラアザドデカン、1, 6, 11-トリス[2, 4-ビス(N-ブチル-N-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)アミノ)-s-トリアジン-6-イルアミノ]ウンデカン、1, 6, 11-トリス[2, 4-ビス(N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ)-s-トリアジン-6-イルアミノ]ウンデカン等が挙げられる。

〔0037〕

また、高分子量型としては、1-(2-ヒドロキシエチル)-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジノール/コハク酸ジエチル重縮合物、1,6-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルアミノ)ヘキサン/ジプロモエタン重縮合物等が挙げられる。

[0038]

紫外線吸収剤としては、例えば、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、5, 5'-メチレンビス(2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン)等の2-ヒドロキシベンゾフェノン類；2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-第三オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ第三ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジクミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2, 2'-メチレンビス(4-第三オクチル-6-ベンゾトリアゾリルフェノール)、2-(2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-カルボキシフェニル)ベンゾトリアゾールのポリエチレングリコールエステル、2-[2-ヒドロキシ-3-(2-アクリロイルオキシエチル)-5-メチルフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3-(2-メタクリロイルオキシエチル)-5-第三ブチルフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3-(2-メタクリロイルオキシエチル)-5-第三オクチルフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3-(2-メタクリロイルオキシエチル)-5-第三ブチルフェニル]-5-クロロベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-5-(2-メタクリロイルオキシエチル)フェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-(2-メタクリロイルオキシエチル)フェニル]ベンゾ

トリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3-第三アミル-5-(2-メタクリロイルオキシエチル)フェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-(3-メタクリロイルオキシプロピル)フェニル]-5-クロロベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-4-(2-メタクリロイルオキシメチル)フェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-4-(3-メタクリロイルオキシプロピル)フェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-4-(3-メタクリロイルオキシプロピル)フェニル]ベンゾトリアゾール等の2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール類；2-(2-ヒドロキシ-4-メトキシフェニル)-4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-ヘキシロキシフェニル)-4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-オクトキシフェニル)-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-ヒドロキシ-4-(3-C12~13混合アルコキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル]-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-ヒドロキシ-4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)フェニル]-4,6-ビス(4-メチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-(2,4-ジヒドロキシ-3-アリルフェニル)-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2,4,6-トリス(2-ヒドロキシ-3-メチル-4-ヘキシロキシフェニル)-1,3,5-トリアジン等の2-(2-ヒドロキシフェニル)-4,6-ジアリール-1,3,5-トリアジン類；フェニルサリシレート、レゾルシノールモノベンゾエート、2,4-ジ第三ブチルフェニル-3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、オクチル(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシ)ベンゾエート、ドデシル(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシ)ベンゾエート、テトラデシル(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシ)ベンゾエート、ヘキサデシル(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシ)ベンゾエート、オクタデシル(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシ)ベンゾエート、ベヘニル(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシ)ベンゾエート等のベンゾエート類；2-エチル-2'-エトキシオキザニリド、2-エトキシ-4'-ドデシルオキザニリド等の置換オキザニリド類；エチル- α -シアノ- β , β -ジフェニルアクリレート、メチル-2-シアノ-3-メチル-3-(p-メトキシフェニル)アクリレート等のシアノアクリレート類；各種の金属塩又は金属キレート、特にニッケル又はクロムの塩又はキレート類等が挙げられる。

【0039】

リン系抗酸化剤としては、例えば、トリフェニルホスファイト、トリス(2,4-ジ第三ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(2,5-ジ第三ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(ジノニルフェニル)ホスファイト、トリス(モノ、ジ混合ノニルフェニル)ホスファイト、ジフェニルアシッドホスファイト、2,2'-メチレンビス(4,6-ジ第三ブチルフェニル)オクチルホスファイト、ジフェニルデシルホスファイト、ジフェニルオクチルホスファイト、ジ(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリス(2-エチルヘキシル)ホスファイト、トリデシルホスファイト、トリラウリルホスファイト、ジブチルアシッドホスファイト、ジラウリルアシッドホスファイト、トリラウリルトリチオホスファイト、ビス(ネオペンチルグリコール)-1,4-シクロヘキサンジメチルジホスファイト、ビス(2,4-ジ第三ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,5-ジ第三ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,6-ジ第三ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,4-ジクミルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、テトラ(C12-15混合アルキル)-4,4'-イソプロピリデンジフェニルホスファイト、ビス[2,2',4-メチレンビス(4,6-ジアミルフェニル)]・イソプロピリデンジフェニルホスファイト、テトラトリデシル-4,4'-ブチリデンビス(2-第三ブチル-5-メチルフェノール)ジホスファイト、ヘキサ(トリデシル)-1,1,3-トリス(2-メチル

—5—第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ブタン・トリホスファイト、テトラキス(2,4-ジ第三ブチルフェニル)ビフェニレンジホスホナイト、トリス(2-[2,4,7,9-テトラキス第三ブチルジベンゾ[d,f][1,3,2]ジオキサホスフェピン-6-イル)オキシ]エチル)アミン、9,10-ジハイドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナスレン-10-オキサイド、2-ブチル-2-エチルプロパンジオール・2,4,6-トリ第三ブチルフェノールモノホスファイト等が挙げられる。

【0040】

フェノール系抗酸化剤としては、例えば、2,6-ジ第三ブチル-p-クレゾール、2,6-ジフェニル-4-オクタデシロキシフェノール、ステアリル(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、ジステアリル(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ホスホネート、トリデシル・3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジルチオアセテート、チオジエチレンビス[(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、4,4'-チオビス(6-第三ブチル-m-クレゾール)、2-オクチルチオ-4,6-ジ(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)-s-トリアジン、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-第三ブチルフェノール)、ビス[3,3-ビス(4-ヒドロキシ-3-第三ブチルフェニル)ブチリックアシッド]グリコールエステル、4,4'-ブチリデンビス(2,6-ジ第三ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(6-第三ブチル-3-メチルフェノール)、2,2'-エチリデンビス(4,6-ジ第三ブチルフェノール)、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第三ブチルフェニル)ブタン、ビス[2-第三ブチル-4-メチル-6-(2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-メチルベンジル)フェニル]テレフタート、1,3,5-トリス(2,6-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-第三ブチルベンジル)イソシアヌレート、1,3,5-トリス(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、1,3,5-トリス(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2,4,6-トリメチルベンゼン、1,3,5-トリス[(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシエチル]イソシアヌレート、テトラキス[メチレン-3-(3',5'-ジ第三ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、2-第三ブチル-4-メチル-6-(2-アクリロイルオキシ-3-第三ブチル-5-メチルベンジル)フェノール、3,9-ビス[2-(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルヒドロシンナモイルオキシ)-1,1-ジメチルエチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン、トリエチングリコールビス[β-(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート]等が挙げられる。

【0041】

硫黄系抗酸化剤としては、例えば、チオジプロピオン酸のジラウリル、ジミリスチル、ミリスチルステアリル、ジステアリルエステル等のジアルキルチオジプロピオネート類及びベンタエリスリトールテトラ(β-ドデシルメルカプトプロピオネート)等のポリオールのβ-アルキルメルカプトプロピオン酸エステル類が挙げられる。

【0042】

また、有機酸のアルカリ金属塩としては、前記の脂肪酸有機金属塩を誘導するものとして例示した有機酸のナトリウム塩、リチウム塩、カリウム塩が挙げられる。

【0043】

上記の例示の添加剤は、1種類又は2種類以上混合で用いてもよく、そのそれぞれの使用量は、結晶性高分子100質量部に対して、0.001質量部未満では効果が得られない場合があり、また10質量部を超えると添加効果の向上が得られないばかりかコストが高くなるので、0.001~10質量部が好ましい。

【0044】

本発明の結晶性高分子組成物には、必要に応じて、さらに、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、両性界面活性剤等からなる帯電防止剤；ハロゲン系化合物、リン酸エステル系化合物、リン酸アミド系化合物、メラミン系化合物、

ポリリン酸のメラミン塩化合物、フッ素樹脂又は金属酸化物等の難燃剤；炭化水素系、脂肪酸系、脂肪族アルコール系、脂肪族エステル系、脂肪族アマイド系又は金属石けん系の滑剤；各種重金属不活性剤；ハイドロタルサイト；有機カルボン酸；染料、顔料等の着色剤；ポリオレフィンパウダー等の加工助剤；フュームドシリカ、微粒子シリカ、けい石、珪藻土類、クレー、カオリン、珪藻土、シリカゲル、珪酸カルシウム、セリサイト、カオリナイト、フリント、長石粉、蛭石、アタパルジャイト、タルク、マイカ、ミネソタイト、パイロフィライト、シリカ等の珪酸系無機添加剤；ガラス纖維、炭酸カルシウム等の充填剤；ビス（ジベンジリデン）ソルビトール等のソルビトール系透明化剤などを使用することができる。

【0045】

また、これらの必要に応じて用いられる添加剤の添加方法としては、本発明の結晶核剤組成物と別添加する方法、予め本発明の結晶核剤組成物と混合しておき、これを結晶性高分子に添加する方法、本発明の結晶核剤組成物と、必要に応じて用いられるバインダー、ワックス、溶剤、シリカ等の造粒助剤等と共にあらかじめ所望の割合で混合、造粒してワンパック複合添加剤として用いる方法が挙げられる。

【0046】

本発明の結晶性高分子組成物の用途としては、バンパー、ダッシュボード、インスツルメントパネル等の自動車用樹脂部品；冷蔵庫、洗濯機、掃除機等の家電製品用樹脂部品；食器、バケツ、入浴用品等の家庭用品；コネクター等の接続用樹脂部品；玩具等の雑貨品；タンク、ボトル等の貯蔵容器；医療用パック、注射器、カテーテル、医療用チューブ等の医療用成形品；壁材、床材、窓枠、壁紙等の建材；電線被覆材；ハウス、トンネル等の農業用資材；ラップ、トレイ等の食品包装材等のフィルム、シートを含む成形品；纖維が挙げられる。

【0047】

（実施例）

以下、製造実施例、実施例及び比較例をもって本発明を更に詳細に説明する。しかし、本発明は以下の実施例等によって何ら制限を受けるものではない。

【0048】

〔製造実施例1〕

表1～2に記載の配合割合の結晶核剤配合物をローラミル粉碎機（HEIKO SEI SAKUSYO社製；SAMPLE MILL）を用いて、系内温度30℃で、1時間共粉碎を行い、結晶核剤組成物No. 1～No. 10を得た。

【0049】

【表1】

結晶核剤組成物	結晶核剤化合物 (質量部)	脂肪族有機酸リチウム (質量部)	脂肪族有機酸金属塩 (質量部)
No. 1	化合物No. 2 (100)	ステアリン酸リチウム (25)	ステアリン酸マグネシウム (25)
No. 2	化合物No. 2 (100)	ステアリン酸リチウム (25)	ステアリン酸カルシウム (25)
No. 3	化合物No. 2 (100)	ステアリン酸リチウム (25)	ステアリン酸亜鉛 (25)
No. 4	化合物No. 2 (100)	ステアリン酸リチウム (25)	12-ヒドロキシステアリン酸カルシウム (25)
No. 5	化合物No. 2 (100)	ステアリン酸リチウム (25)	ミリスチン酸カルシウム (25)

【0050】

【表2】

結晶核剤組成物	結晶核剤化合物 (質量部)	脂肪族有機酸リチウム (質量部)	脂肪族有機酸金属塩 (質量部)
No. 6	化合物No. 2 (100)	12-ヒドロキシステアリン酸リチウム (25)	ステアリン酸マグネシウム (25)
No. 7	化合物No. 2 (100)	12-ヒドロキシステアリン酸リチウム (25)	ステアリン酸カルシウム (25)
No. 8	化合物No. 2 (100)	12-ヒドロキシステアリン酸リチウム (25)	ステアリン酸亜鉛 (25)
No. 9	化合物No. 2 (100)	12-ヒドロキシステアリン酸リチウム (25)	12-ヒドロキシステアリン酸カルシウム (25)
No. 10	化合物No. 2 (100)	12-ヒドロキシステアリン酸リチウム (25)	ミリスチン酸カルシウム (25)

【0051】

[製造比較例]

上記製造実施例1と同様の方法により、表3に記載の配合割合の結晶核剤配合物を混合、粉碎を行い比較用組成物No. 1～No. 4を得た。

【0052】

【表3】

比較用組成物	結晶核剤化合物 (質量部)	脂肪族有機酸金属塩 (質量部)	脂肪族有機酸金属塩 (質量部)
No. 1	化合物No. 2 (100)	—	—
No. 2	化合物No. 2 (100)	—	ステアリン酸マグネシウム (50)
No. 3	化合物No. 2 (100)	ステアリン酸リチウム (50)	—
No. 4	化合物No. 2 (100)	ステアリン酸カリウム (25)	12-ヒドロキシステアリン酸カルシウム (25)

【0053】

[実施例1]

230℃、2.16kgでのメルトイインデックスが10g/10分のエチレン/プロピレン=3/97のランダム共重合体(重合触媒:チーグラナッタ触媒、数平均分子量:9.5×10⁴、質量平均分子量:5.8×10⁵)100質量部、フェノール系抗酸化剤:テトラキス[メチレン-3-(3',5'-ジ第三ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン0.1質量部、リン系抗酸化剤:トリス(2,4-ジ第三ブチルフェニル)ホスファイト0.1質量部、ステアリン酸カルシウム0.1質量部及び表1に記載の結晶核剤組成物をヘンシェルミキサーで1100rpm、5分間混合し、250℃、25rpmの条件で押出加工してペレットを製造した。これを250℃で射出成形して得た厚さ1mmの試験片について、ヘイズ値(JIS K7105)を評価した。結果を表4に示す。

【0054】

[実施例2]

実施例2と同様にして、表2に記載の結晶核剤組成物について、試験片を作成し、評価を行った。結果を表5に示す。

【0055】

[比較例1~5]

結晶核剤組成物を使用しない系(比較例1)及び結晶核剤組成物を比較用組成物に変えた(比較例2~5)系について、上記の実施例1と同様の手法により、試験片を作成し、評価を行った。結果を表6に示す。

【0056】

【表4】

実施例1の結果

N.O.	結晶核剤組成物(質量部)	ヘイズ(%)
実施例1-1	結晶核剤組成物No.1(0.2)	14.5
実施例1-2	結晶核剤組成物No.2(0.2)	15.0
実施例1-3	結晶核剤組成物No.3(0.2)	15.0
実施例1-4	結晶核剤組成物No.4(0.2)	14.7
実施例1-5	結晶核剤組成物No.5(0.2)	14.7

【0057】

【表5】

実施例2の結果

N.O.	結晶核剤組成物(質量部)	ヘイズ(%)
実施例2-1	結晶核剤組成物No. 6 (0.2)	14.1
実施例2-2	結晶核剤組成物No. 7 (0.2)	13.8
実施例2-3	結晶核剤組成物No. 8 (0.2)	14.5
実施例2-4	結晶核剤組成物No. 9 (0.2)	14.2
実施例2-5	結晶核剤組成物No. 10 (0.2)	14.0

【0058】

【表6】

比較例の結果

N.O.	結晶核剤成分(質量部)	ヘイズ(%)
比較例1	—	37.8
比較例2	比較組成物No. 1 (0.13)	19.7
比較例3	比較組成物No. 2 (0.2)	16.0
比較例4	比較組成物No. 3 (0.2)	18.2
比較例5	比較組成物No. 4 (0.2)	16.5

【0059】

【製造実施例2】

上記製造実施例1で得た、結晶核剤組成物No. 1、No. 2、No. 7及びNo. 9をジェットミル粉碎機（セイシン企業社製コジェットシステムα-mk III）を用いて、P NOZZLE PRESSURE: 0.75 MPa、G NOZZLE PRESSURE: 0.60 MPa、フィーダー: 60 g/時間の条件で、1 pass粉碎を行い、結晶核剤組成物No. 1'、No. 2'、No. 7'及びNo. 9'を得た。

【0060】

【実施例3】

表7に記載の結晶核剤組成物を用いて、上記実施例1と同様の方法により、試験片を作成し、評価を行った。結果を表7に示す。

【0061】

【表7】

N.O.	結晶核剤組成物(質量部)	ヘイズ(%)
実施例3-1	結晶核剤組成物No. 1' (0.2)	13.2
実施例3-2	結晶核剤組成物No. 2' (0.2)	13.9
実施例3-3	結晶核剤組成物No. 7' (0.2)	12.8
実施例3-4	結晶核剤組成物No. 9' (0.2)	13.2

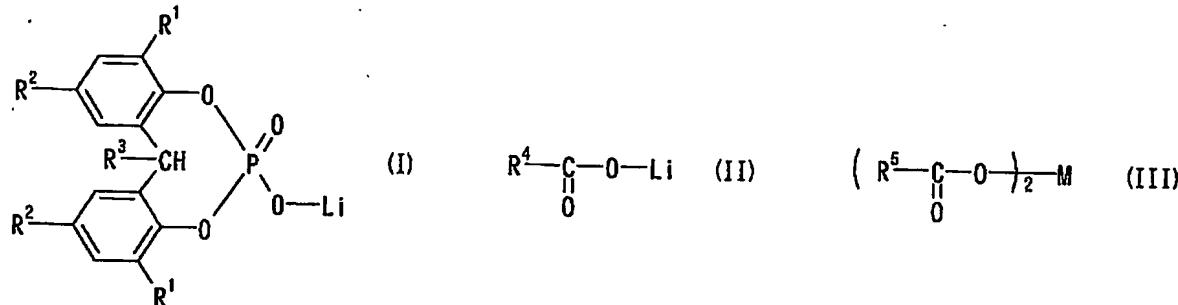
【書類名】要約書

【要約】

【課題】 充分な透明性付与効果を奏する結晶核剤組成物及び該結晶核剤組成物を含有してなる結晶性高分子組成物を提供すること

【解決手段】 下記一般式 (I) で表される結晶核剤化合物 100 質量部、下記一般式 (II) で表される脂肪族有機酸リチウム 5~50 質量部及び下記一般式 (III) で表される脂肪族有機酸金属塩 5~50 質量部からなる結晶核剤組成物。

【化 1】



(式中、R¹及びR²は、炭素数1～4のアルキル基を表し、R³は、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表し、R⁴、R⁵は、炭素数10～30の脂肪族有機酸から導入される基を表し、Mは、二価の金属原子を表す。)

【選択図】 なし

特願 2003-285474

出願人履歴情報

識別番号

[000000387]

1. 変更年月日

[変更理由]

住所

氏名

1990年 8月15日

新規登録

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号

旭電化工業株式会社